

УДК 622.324: 622.278: 536.12

© Р.А. Агаєв, Е.С. Ключев, І.О. Сапунова

## ВИЗНАЧЕННЯ ЯКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ ТВЕРДОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ ДЛЯ ЇЇ ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ

© R.Agaiev, E. Kliuev, I. Sapunova

### DETERMINATION OF QUALITY PARAMETERS OF SOLID CARBON-CONTAINED RAW MATERIAL IN LABORATORY CONDITIONS FOR ITS THERMAL PROCESSING

**Мета.** Визначення в лабораторних умовах складу та фізико-хімічних властивостей твердої вуглецевмісної сировини, характеристики яких будуть використані при розробці математичної моделі процесу теплової дії на сировину для отримання газової фази з техногенних родовищ (відвали, мулонакопичувачі).

**Методика та результати досліджень.** За тверду вуглецевмісну сировину прийнято бінарну суміш вугілля і породи в певних співвідношеннях з різним фракційним складом. В якості вугільної та породної компоненти сировини відповідно обрано сапропеліт й побічний продукт переробки вугілля шахти «Червоноградська» Львівсько-Волинського басейну. За допомогою методів математичної статистики встановлено необхідну кількість зразків матеріалу від місця їх відбору та визначено наступні їх показники: вміст вуглецю, водню, кисню, азоту, загальної сірки, вологості, зольності і її хімічний склад, вихід летких речовин. Проведено аналіз мінералогічного складу досліджених проб і встановлено співвідношення між мінеральними компонентами сировини.

**Наукова новизна.** За допомогою методів математичної статистики встановлено залежності необхідної кількості зразків матеріалу від місця їх відбору. Шляхом статистичного аналізу результатів експериментальних досліджень отримано аналітичний вираз, що характеризує лінійну залежність вмісту органічного вуглецю від зольності.

**Практичне значення.** Результати досліджень дозволяють розробити методику досліджень теплової дії на тверду вуглецевмісну сировину в геотехнологіях її розробки та обґрунтувати раціональні параметри процесу отримання газової фази з високим вмістом горючих компонентів.

**Ключові слова:** *теплова дія, тверда вуглецевмісна сировина, фізико-хімічні властивості, газова фаза*

**Вступ.** Видобуток вугілля і процеси його подальшої переробки призводять до постійного утворення відходів як у твердій, так і в рідкій фазі. Такі вуглецевмісні матеріали відрізняються від вугілля низькою теплотворною здатністю, підвищеною зольністю і високим вмістом сірки. Тому вони не придатні для подальшого використання в коксохімічній промисловості, в енергетиці і поступово накопичуються навколо вуглепереробних підприємств, займаючи значні площі орних земель.

**Актуальність досліджень.** Слід зазначити, що основною перевагою при використанні зазначених відходів, в якості сировини, в процесах теплової дії

для отримання газової фази є їх мінімальна собівартість, що має безперечний інтерес [1,2].

Якщо врахувати зростаючі потреби в створенні та впровадженні в промисловість високоефективних безвідходних технологій з дотриманням екологічних і ресурсозберігаючих норм, то питання раціонального використання вуглецевмісних матеріалів зростає до рівня державної проблеми, що вимагає невідкладного вирішення.

**Метою роботи** є визначення в лабораторних умовах складу та фізико-хімічних параметрів твердої вуглецевмісної сировини, характеристики яких будуть використані при розробці математичної моделі процесу теплової дії на сировину для отримання газової фази з техногенних родовищ (відвали, мулонакопичувачі). Детальне визначення фізико-хімічних параметрів твердої вуглецевмісної сировини до проведення теплової дії має суттєве значення, оскільки від цього будуть залежати кількісні та якісні показники утвореної газової фази, що в комплексі з видобутком вугілля підвищить рівень економічного, екологічного та соціального стану [3].

**Методика та результати досліджень.** За тверду вуглецевмісну сировину прийнято бінарну суміш вугілля і породи, в певних співвідношеннях, з різним фракційним складом. В якості вугільної та породної компоненти сировини відповідно обрано сапропеліт й побічний продукт переробки вугілля шахти «Червоноградська» Львівсько-Волинського басейну.

На сьогоднішній день детально досліджено фізико-хімічні властивості окремих гірських порід. Однак, тільки такі дані не можуть бути використані при визначенні властивостей гірського середовища, оскільки фізико-хімічні параметри вуглецевмісної сировини ще залежать від кількості породних частинок, наявності повітряних і водних прошарків, властивості яких значно відрізняються один від одного. У зв'язку з цим, одним з основних завдань є відбір проб матеріалу для подальшого лабораторного аналізу [4].

Попередній відбір проб породної маси з трьох карт мулонакопичувача № 1 ЦЗФ «Червоноградська» здійснено у 1993 р [4,5] і охоплював шлами з максимальним і мінімальним вмістом гірської породи, максимальною і мінімальною вологістю, а також з деякими проміжними значеннями даних параметрів. Аналіз даних показав, що найбільша відмінність властивостей вугільних шламів спостерігалось в першій карті, а в другій і третій вони були більш стабільними. Слід зазначити, що наявність трьох мулонакопичувачів з різним періодом їх заповнення відзначилось на речовинному складі і фізико-хімічних властивостях вугільного шламу, в кожному з них. До того ж, складність проблеми використання відходів збільшується у зв'язку з погіршенням кліматичних умов регіону, тривалістю зберігання, а також наявністю в шламі великої кількості глинистих часток, завдяки яким він перетворюється у колоїдну суміш з підвищеною (до 45%) вологістю. При цьому, як встановлено, вода знаходиться в молекулярно-зв'язаному стані і важко піддається гравітаційному відділенню, слабо випаровується через утворену корку на поверхні мулонакопичувача.

Для забезпечення достовірності результатів методом довірчих інтервалів визначено необхідну і достатню кількість проб з урахуванням місця їх відбору. Встановлено, що кількість проб по картах розподіляли таким чином: карта № 1 - 7 проб; карта № 2 - 3 проби; карта № 3 - 4 проби. Отримані дані представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Місцезнаходження і глибина відбору проб шламу

Карти мулонакопичувача	Карта №3		Карта №1							Карта №2			Карта №3	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
№ проби														
Глибина відбору проб, м	0,2	0,2	0,2	0,1	2,0	0,1	1,7	1,5	1,0	0,1	4,0	0,5	0,1	0,1

Відбір проб по площі карти №1 проводився методами математичної статистики [6], за допомогою яких обрані початкова точка плану експерименту і інтервали варіювання змінних. Повне рівняння регресії для розглянутих умов мало вигляд:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3, \quad (1)$$

де  $\hat{Y}$  – функція відгуку;  $X_1, X_2, X_3$  – змінні;  $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$  – коефіцієнти регресії, які визначаються за результатами експерименту.

В якості змінних  $X_1, X_2, X_3$  обрано глибину, ширину і довжину карти мулонакопичувача відповідно. З метою отримання незміщених оцінок всіх коефіцієнтів рівняння (1) кожену змінну варіювали на трьох рівнях: +1, -1, 0 (тобто  $n = 3$ ). Дійсні інтервали варіювання змінних і центр плану наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Інтервали варіювання змінних

Фактори	-1	0	+1
$X_1$	0,1	0,4	0,7
$X_2$	0,1	0,3	0,5
$X_3$	0,1	0,25	0,4

Таким чином, число факторів  $k$  дорівнювало 3, а кількість необхідних дослідів становило  $N=n^k=3^3=27$ . За цими даними побудована розширена матриця планування факторного експерименту (табл. 3).

Значимість коефіцієнтів регресії перевіряли для кожного коефіцієнта окремо за критерієм Стьюдента з урахуванням додатково поставлених паралельних дослідів. Адекватність рівняння з урахуванням ступенів свободи визначали за критерієм Фішера.

Розширена матриця планування факторного експерименту

№ дослідю	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	-	+	+	-	-	+	-
3	+	0	+	+	0	0	+	0
4	+	+	-	+	-	+	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	0	-	+	0	0	-	0
7	+	+	0	+	0	+	0	0
8	+	-	0	+	0	-	0	0
9	+	0	0	+	0	0	0	0
10	+	+	+	-	+	-	-	-
11	+	-	+	-	-	+	-	+
12	+	0	+	-	0	0	-	0
13	+	+	-	-	-	-	+	+
14	+	-	-	-	+	+	+	-
15	+	0	-	-	0	0	+	0
16	+	+	0	-	0	-	0	0
17	+	-	0	-	0	+	0	0
18	+	0	0	-	0	0	0	0
19	+	+	+	0	+	0	0	0
20	+	-	+	0	-	0	0	0
21	+	0	+	0	0	0	0	0
22	+	+	-	0	-	0	0	0
23	+	-	-	0	+	0	0	0
24	+	0	-	0	0	0	0	0
25	+	+	0	0	0	0	0	0
26	+	-	0	0	0	0	0	0
27	+	0	0	0	0	0	0	0

Таким чином, для отримання точних і достовірних значень про якісні показники вугільних шламів використано метод повнофакторного експерименту, в результаті якого визначено необхідну кількість проб з урахуванням місця їх відбору та розмірів карти шламонакопичувача. Слід зазначити, що подібний метод можна використовувати при вивченні показників якості некондиційного вугілля, накопиченого в гірських відвалах і териконах.

Оцінка якісних показників вуглецевмісної сировини проведена за наступними показниками: вміст вуглецю, водню, кисню, азоту, загальної сірки; вологість; зольність і її хімічний склад; вихід летких речовин (табл. 4 і 5).

Таблиця 4

Результати елементного та технічного аналізів

Проба	C <sup>p</sup> , %	H <sup>p</sup> , %	N <sup>p</sup> , %	O <sup>p</sup> , %	S <sub>зар</sub> <sup>p</sup> , %	W <sup>p</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	V <sup>daf</sup> , %
Сапропеліт	34,8	2,5	0,7	3,2	0,3	1,8	56,7	52,2
Шлам проба № 1	26,9	3,1	2,8	19,5	1,7	2,1	43,9	33,1
Шлам проба № 2	26,2	3,1	2,8	19,8	1,7	1,6	44,8	37,6
Шлам проба № 3	25,6	3,0	2,9	19,9	1,8	1,4	45,4	34,7
Шлам проба № 4	26,8	1,8	2,9	20,4	2,8	1,2	44,1	39,9

Таблиця 5

Результати визначення хімічного складу золи

Проба	Вміст хімічних речовин, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
Сапропеліт	47,3	26,7	20,0	0,5	2,3	2,2	1,0
Шлам	42,9	23,7	10,5	2,8	5,0	2,5	12,6

Аналіз мінералогічного складу проведений за допомогою поляризаційного мікроскопа МП-2 як для вихідного матеріалу, так і для матеріалу, що пройшов теплову обробку.

Результати дослідження представлені на рис. 1, де показані фотографії вихідного матеріалу (збільшення в 1000 разів), на яких чітко видно гідролізу, що представлена частинками багатокутної форми з відносно прямими гранями, білими місцями прозорого кольору і частинками вугільного пилу неправильної форми чорного кольору з “оксамитовою” структурою.

Фотографії частинок зольного залишку, збільшені в 1000 разів (рис. 2). На них спостерігається відсутність вуглецевих частинок, так як відбулось майже повне вигорання вільного вуглецю після проведення теплової дії.

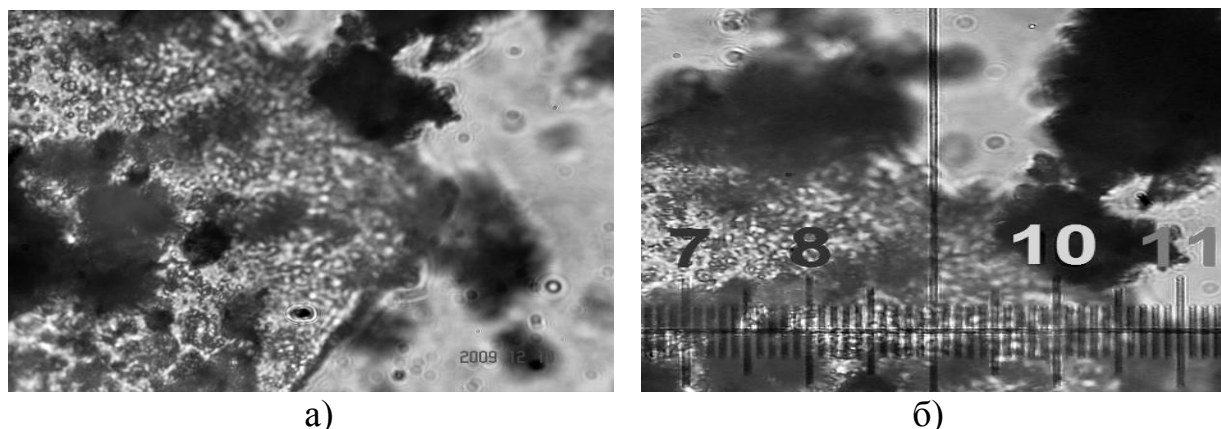


Рис. 1. Фотографії проб породи до проведення теплової дії:  
а – проба № 5; б – проба № 12

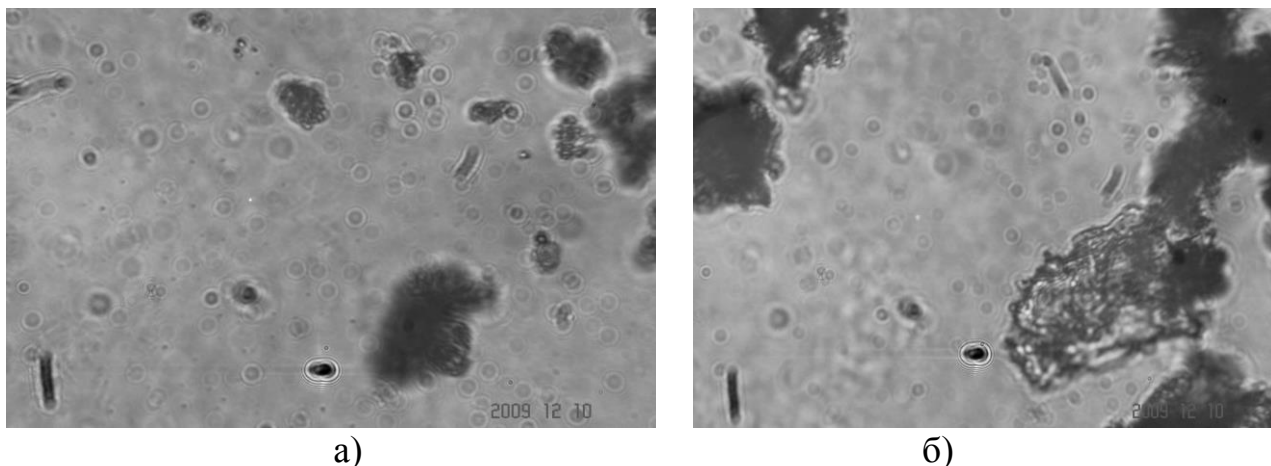


Рис. 2. Фотографії проб породи після проведення теплової дії:  
а – проба № 5; б – проба № 12

З рис. 2 видно, що гідрослюда представлена у значно меншій кількості. Це пов'язано з її частковим плавленням при нагріванні, оскільки вона втрачає молекулярну воду і збільшується в об'ємі за рахунок того, що при випаровуванні вода розширює міжпакетні проміжки. Добре розрізняються в полі зору мікроскопа бурі вкраплення, що передбачають присутність у складі комплексу мінералів групи карбонатів. В дрібній фракції переважають краплі скла розміром від 3 до 5 мкм, більша частина яких прозора.

Таким чином, аналіз мінералогічного складу (табл. 6) дозволив уточнити мінералогічний і фракційний склад гірничого середовища.

Таблиця 6

Результати аналізу мінералогічного складу вугілля і породи (%)

Проба	Органічні речовини	Глинисті частинки	Гідрослюда	Каолініт	Силікат	Хлорит
Сапропеліт	35-38	22-25	22-25	5-10	–	–
Шлам	12-17	23-29	17-19	11-15	5-10	9-10

Аналіз показав, що у склад досліджених зразків порід входить 30-37% органічних речовин у вигляді вуглефікованого детриту і вугільного пилу, 61-68% золи, 2-2,2 % сірки і 10-30 % глинистих частинок. Встановлено наступне співвідношення основних мінералів: гідрослюди – 17-25 %, каолініту – 5-15 %, силікату – 5-10 %, хлориту – 9-10 %.

Результати проведених досліджень показали, що за своїм складом і властивостями вугільні шлами ЦЗФ «Червоноградська» є складними полідисперсними системами, що складаються з часток різноманітних форм, розмірів і відрізняються між собою петрографічним та мінералогічним складом. Окрім того, важливою особливістю таких порід в порівнянні з іншими видами мінеральної сировини є наявність в них органічних речовин. Цей параметр створює можли-

вість застосування вугільних шламів для процесів теплової дії.

Результати аналізу змісту органічного вуглецю в пробах досліджуваних матеріалів представлені на рис. 3.

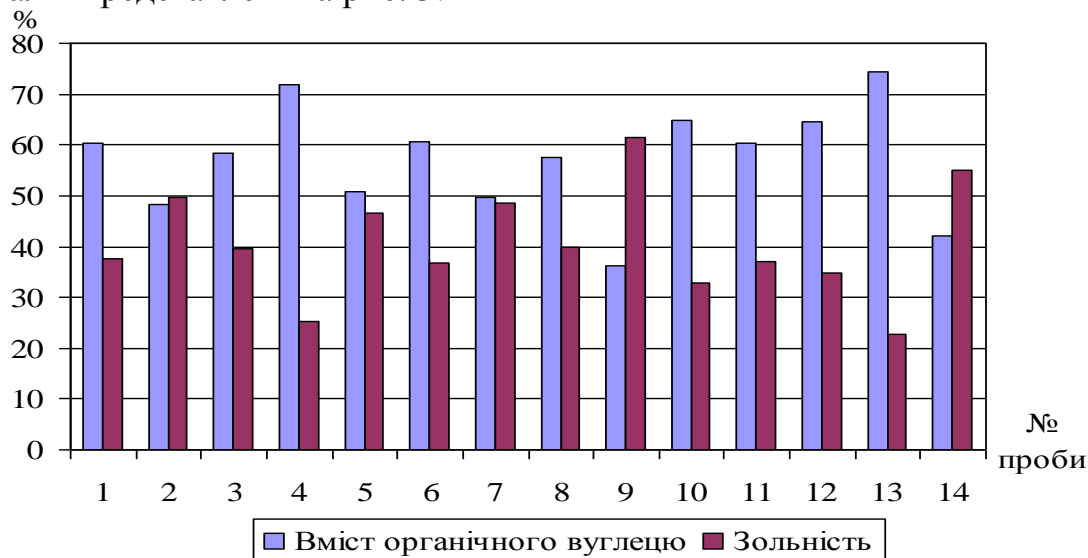


Рис.3. Вміст органічного вуглецю і зольність вугільних шламів ЦЗФ «Червоноградська»

За отриманими даними з використанням теорії кореляції отримано аналітичний вираз, що характеризує залежність вмісту органічного вуглецю ( $C_0, \%$ ) від зольності ( $A^d, \%$ ):

$$C_0 = 98,1 - 1,05A^d, \bar{r} = 0,84, \quad (2)$$

$$48,7 \leq A^d \leq 62,5; 32,5 \leq C_0 \leq 66,9, \beta = 95\%, t_{розр} = 0,31,$$

де  $\bar{r}$  – коефіцієнт детермінації,  $\beta$  – надійність визначення довірчого інтервалу,  $t_{розр}$  – розрахункове значення критерію Стюдента.

**Висновки.** В результаті виконаних досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Аналіз фізико-хімічних властивостей вугільної та породної складової гірничого середовища показав ефективність використання теплової дії на нього з метою отримання газової фази.

2. За допомогою методів математичної статистики встановлено необхідну кількість зразків матеріалу від місця їх відбору та визначено наступні показники твердої вуглецевмісної сировини: вміст вуглецю, водню, кисню, азоту, загальної сірки, вологість, зольність, вихід летких речовин і хімічний склад золи.

3. Аналіз мінералогічного складу дозволив уточнити мінералогічний і фракційний склад гірничого середовища і показав, що у склад досліджених зразків порід входить 30-37% органічних речовин у вигляді вуглефікованого детриту і вугільного пилу, 61-68% золи, 2-2,2% сірки і 10-30% глинистих частинок. Встановлено наступне співвідношення основних мінералів: гідрослюди – 17-25%, каолініту – 5-15%, силікату – 5-10%, хлориту – 9-10%.

4. При вивченні речовинного складу породної компоненти сировини шля-

хом статистичного аналізу результатів експериментальних досліджень отримано аналітичний вираз, що характеризує лінійну залежність вмісту органічного вуглецю ( $C_o, \%$ ) від зольності ( $A^d, \%$ ):  $C_o = 98,1 - 1,05A^d$ .

Результати аналізу отриманих даних будуть використані в якості початкових умов для проведення теоретичних досліджень і вдосконалення математичної моделі теплової дії на гірниче середовище, що складається з вугільної та породної компоненти, а також дають змогу зробити висновок про доцільність вивчення процесів зміни стану та властивостей твердої вуглецевмісної сировини для вдосконалення геотехнологічних способів розробки родовищ при тепловій дії з отриманням газової фази з високим вмістом горючих компонентів.

### Перелік посилань

1. Мурко, В.И (2003). *Экологически чистая технология переработки и использования угольных шламов*. Уголь. Украина.
2. Agaiev R., Vlasenko V. and Kliuev E. (2014), "Methane receiving from coal and technogenic deposits", *Progressive Technologies of Coal, Coalbed Methane, and Ores Mining*, in Bondarenko V, Kovalevs'ka I. and Ganushevych K. (ed.), CRC Press/Balkema, Leiden, Netherlands, 113-120.
3. Тайц, Е.М., Титов, Н. Г., Шишаков, Н. В. (1961) *Методы анализа и испытания углей как сырья для промышленного использования* Москва: Госгортехиздат.
4. Дворкин, Л.И. Дворкин, О.Л. (2007) *Строительные материалы из отходов промышленности*. Ростов-на-Дону: Феникс.
5. Ключев, Э.С. (2014) *Анализ параметров процесса получения газовой фазы при тепловом воздействии на углеродсодержащие породы*. Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины: Геотехническая механика. Днепропетровск, Украина.
6. Гмурман, В.Е. (1975) *Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: учеб. пособие для втузов* Москва: Высшая школа.

### АННОТАЦИЯ.

**Цель.** Определение в лабораторных условиях состава и физико-химических свойств твердого углеродсодержащего сырья, характеристики которых будут использованы при разработке математической модели процесса теплового воздействия на сырье для получения газовой фазы из техногенных месторождений (отвалы, илонакопители).

**Методика и результаты исследований.** В качестве твердого углеродсодержащего сырья принято бинарную смесь угля и породы в определенных соотношениях с различным фракционным составом. В качестве угольной и породной компоненты сырья выбрано сапропелит и побочный продукт переработки угля шахты «Червоноградская» Львовско-Волынского бассейна. С помощью методов математической статистики установлено необходимое количество образцов материала с учетом места их отбора и определены следующие их показатели: содержание углерода, водорода, кислорода, азота, общей серы, влажность, зольность и ее химический состав, выход летучих веществ. Проведен анализ минералогического состава исследованных проб и установлено соотношение между минеральными компонентами сырья.

**Научная новизна.** С помощью методов математической статистики установлено зависимости необходимого количества образцов материала от места их отбора. Путем статистическо-



го анализа результатов экспериментальных исследований получено аналитическое выражение, характеризующее линейную зависимость содержания органического углерода.

**Практическое значение.** Результаты исследований позволяют разработать методику исследований теплового воздействия на твердое углеродсодержащее сырье в геотехнологиях его разработки и обосновать рациональные параметры процесса получения газовой фазы с высоким содержанием горючих компонентов.

*Ключевые слова:* тепловое воздействие, твердое углеродсодержащее сырье, физико-химические свойства, газовая фаза

### **ABSTRACT**

**Purpose.** Determination in laboratory of the composition and physical-and-chemical properties of solid carbon-contained raw materials that will be used in the development of a mathematical model of the thermal process for obtaining the gas phase from man-made deposits (dumps, sludge).

**The methodology and findings.** For solid carbon-contained raw material, a binary mixture, of coal and rock in certain ratios with different fractional composition was assumed. As a coal and rock component of raw material respectively, sapropelite and sewage sludge of thermal processing of the “Chervonogradskaya” mine of the Lviv-Volynsky basin were selected. Using the methods of mathematical statistics, the required number of specimens of the material was determined, taking into account the place of their selection. The following parameters of solid carbon-contained raw material, such as carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, total sulfur content, moisture, ash value, yield of volatile substances and chemical composition of ash, were determined. The mineralogical composition of the investigated samples was analyzed and the relationship between the mineral components of the raw material was determined.

**The originality.** With the help of methods of mathematical statistics, the dependences that determine the required number of samples, taking into account the place of their selection were established. By means of statistical analysis of the experimental researches results, an analytical expression that characterizes the linear dependence between the content of organic carbon and ash value, was given.

**Practical implications.** The results allow to develop a research methodology of the thermal impact on solid carbon-contained raw materials in the geotechnologies of its exploration and to substantiate the rational parameters of obtained a gas phase process with a high content of combustible components.

*Keywords:* thermal impact, solid carbon-contained raw material, physical and chemical properties, gas phase